

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063876 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 23/16, 101/00, C08F 210/16, C08J 3/24, C08K 5/00 (74) 代理人: 大井 正彦 (OHI, Masahiko); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台三丁目 4 番地 日専連朝日生命ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017946 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-429171
2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鼎 健太郎 (KANAE, Kentarou) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 田中 実 (TANAKA, Minoru) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME AND FORMED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びに成形品

(57) Abstract: Disclosed is a thermoplastic elastomer composition which has a mechanical strength equivalent to or higher than those of conventional thermoplastic elastomer compositions, while further having excellent heat resistance and oil resistance. Also disclosed are a method for producing such a thermoplastic elastomer composition and a formed article obtained by using such a thermoplastic elastomer composition. The thermoplastic elastomer composition is characterized by containing a thermoplastic resin having a polar group and an ethylene/ α -olefin elastomer having a functional group. The ethylene/ α -olefin elastomer having a functional group is preferably a random copolymer obtained by copolymerizing an ethylene, an α -olefin having 3-10 carbon atoms, an unsaturated monomer having a functional group, and if necessary an unconjugated diene.

(57) 要約: 従来の熱可塑性エラストマー組成物と同等またはそれ以上の機械的特性を有すると共に、優れた耐熱性および耐油性を有する熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びにこの熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形品を提供する。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、極性基を有する熱可塑性樹脂と、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーとを含有してなることを特徴とする。前記官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーは、エチレン、炭素数が 3~10 の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるランダム共重合体であることが好ましい。



WO 2005/063876 A1

明 細 書

熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びに成形品 技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びにこの熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来、熱可塑性エラストマー組成物としては、オレフィン系樹脂とエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムとよりなるもの（例えば特許文献1等参照。）、オレフィン系樹脂とニトリルゴムとよりなるもの（例えば特許文献2等参照。）、ポリアミド樹脂とニトリルゴムまたはアクリルゴムとよりなるもの（例えば特許文献3等参照。）などが知られている。

しかしながら、オレフィン系樹脂とエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴムとよりなる熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱性および耐油性に問題がある。また、オレフィン系樹脂とニトリルゴムとよりなる熱可塑性エラストマー組成物は、優れた耐油性を有するものであるが、二重結合を有するために耐熱性に問題がある。また、ポリアミド樹脂とニトリルゴムまたはアクリルゴムとよりなる熱可塑性エラストマー組成物は、優れた耐油性および耐熱性を有するものであるが、耐寒性に問題がある。

[0003] 特許文献1:特許第2140072号明細書
特許文献2:特許第3257089号明細書
特許文献3:特開平11-349734号公報

発明の開示

[0004] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、従来の熱可塑性エラストマー組成物と同等またはそれ以上の機械的特性を有すると共に、優れた耐熱性および耐油性を有する熱可塑性エラストマー組成物およびその製造方法並びにこの熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形品を提供することにある。

[0005] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、極性基を有する熱可塑性樹脂と、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーとを含有してなることを特徴とする

。

[0006] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーが、エチレン、炭素数が3〜10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるランダム共重合体であることが好ましい。

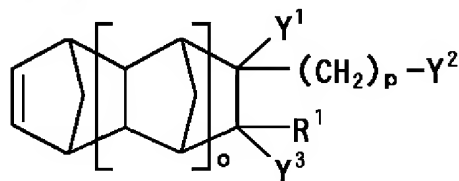
このような熱可塑性エラストマー組成物においては、官能基を有する不飽和単量体における当該官能基が、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基であることが好ましい。

また、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーが、エチレン35〜94、99モル%、炭素数が3〜10の α -オレフィン5〜50モル%、官能基を有する不飽和単量体0.01〜5モル%、および非共役ジエン0〜10モル%が共重合されてなるランダム共重合体であることが好ましい。

また、官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物であることが好ましい。

[0007] [化1]

一般式(1)



[一般式(1)において、 R^1 は、水素原子または炭素数1〜10の炭化水素基を示し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1〜10の炭化水素基または $-\text{COOH}$ を示し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち少なくとも一つは $-\text{COOH}$ であり、また、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち2つ以上が $-\text{COOH}$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-\text{CO}-(\text{O})-\text{CO}-$)であってもよい。 o は0〜2の整数であり、 p は0〜5の整数である。]

[0008] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、極性基を有する熱可塑性樹脂が、アミノアクリルアミド重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレン・アクリル酸共重合体、アクリロニトリル・ブタジエタン・スチレン共

重合体、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・エチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。

[0009] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、極性基を有する熱可塑性樹脂と官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーとの割合が、重量比で5:95〜90:10であることが好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、極性基を有する熱可塑性樹脂および官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーの合計100重量部に対して、軟化剤0〜200重量部が含有されていてもよい。

[0010] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、上記の熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法であって、

極性基を有する熱可塑性樹脂および官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーを、架橋剤の存在下に動的熱処理する工程を有することを特徴とする。

[0011] 本発明の成形品は、上記の熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする。

[0012] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来の熱可塑性エラストマー組成物と同等またはそれ以上の機械的特性を有すると共に、優れた耐熱性および耐油性を有するものである。

本発明の製造方法によれば、上記の熱可塑性エラストマー組成物を有利に製造することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、優れた耐熱性および耐油性を有することから、自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウエザーストリップなど、自動車・バイクのシートクッション、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、コンデンサーや弱電部

品のパッキン、貯水槽シーラント、燃料電池スタック用シール材、表皮材あるいはハウジングなど、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、ハードディスクガasketなどの電子部品用シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線被覆材、日用雑貨品、キャップ類、各種工業用ホース・チューブ、ベルト、スポーツ用品などの一般加工品などの材料として有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[熱可塑性エラストマー組成物]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、極性を有する熱可塑性樹脂よりなる(A)成分と、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーよりなる(B)成分とを含有してなるものである。

(B)成分を構成する官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーとしては、少なくともエチレン、炭素数が3-10の α -オレフィン、および官能基を有する不飽和単量体が共重合されてなるランダム共重合体(以下、「特定の官能基含有共重合体」という。)を用いることが好ましい。

[0014] 特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体成分としてエチレンが用いられる。

エチレンの使用割合は、単量体成分全体の35-94.99モル%であることが好ましく、より好ましくは40-89.99モル%、特に好ましくは45-84.99モル%である。

エチレンの使用割合が35モル%未満である場合には、後述する官能性環状化合物を共重合することが困難となることがある。一方、エチレンの使用割合が94.99モル%を超える場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。

[0015] また、特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体として炭素数が3-10の α -オレフィン(以下、「特定の α -オレフィン」という。)が用いられる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いることにより、当該 α -オレフィンとそれ以外の単量体

との共重合性が良好となる。

特定の α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンがさらに好ましい。

これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

[0016] 特定の α -オレフィンの使用割合は、単量体成分全体の5〜50モル%であることが好ましく、より好ましくは10〜45モル%、特に好ましくは15〜40モル%である。

特定の α -オレフィンの使用割合が5モル%未満である場合には、熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、特定の α -オレフィンの使用割合が50モル%を超える場合には、得られるエラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0017] さらに、特定の官能基含有共重合体においては、必須の単量体成分として、官能基を有する不飽和単量体(以下、「官能基含有不飽和単量体」という。)が用いられる。この官能基含有不飽和単量体は、官能基としてカルボキシ基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基を有するものが好ましい。

このような官能基含有不飽和単量体としては、上記一般式(1)で表される官能性環状化合物(以下、「特定の官能性環状化合物」という。)を用いることが好ましい。

[0018] 特定の官能性環状化合物を示す一般式(1)において、 R^1 は、水素原子または炭素数1〜10の炭化水素基であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1〜10の炭化水素基または $-\text{COOH}$ であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち少なくとも一つは $-\text{COOH}$ である。また、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち2つ以上が $-\text{COOH}$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-\text{CO}-(\text{O})-\text{CO}-$)であってもよい。

ここで、炭素数1〜10の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を挙げることができる。

また、繰り返し数 o は0〜2の整数である。この繰り返し数 o が3以上である場合には、

当該環状化合物を他の単量体と共重合させることが困難となることがある。また、繰り返し数 p は0～5の整数である。

[0019] このような特定の官能性環状化合物は、シクロペンタジエンと官能基含有不飽和化合物とをディールス・アルダー反応によって縮合させることにより製造することができる。

特定の官能性環状化合物の具体例としては、

5, 6-ジメチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、 5, 6-ジエチル-5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、 5, 6-ジメチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5, 6-ジエチル-5, 6-ビス(カルボキシメチル)-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-エチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-カルボキシ-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-メチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

5-エチル-5-カルボキシメチル-ビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン、

8, 9-ジメチル-8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、

8, 9-ジエチル-8, 9-ジカルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、

8-エチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン等を挙げることができる。

[0020] 官能基含有不飽和単量体の使用割合は、単量体成分全体の0. 01～5モル%であることが好ましく、より好ましくは0. 01～4モル%である。

官能基含有不飽和単量体の使用割合が0. 01モル%未満である場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が低く、機械的強度および耐熱性が低いものとなりやすい。一方、官能基含有不飽和単量体の使用割合が5モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは、架橋密度が高すぎて、硬度が高すぎて脆いものとなったりする

ため、好ましくない。

[0021] 特定の官能基含有共重合体においては、上記の必須の単量体成分以外に、任意の単量体成分として非共役ジエンを用いることができる。

この非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクター-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクター-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプタ-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

非共役ジエンの使用割合は、全単量体成分の0-10モル%であることが好ましい。この共役ジエンの使用割合が10モル%を超える場合には、得られるアイオノマーは耐久性が低いものとなることがある。

[0022] 特定の官能基含有共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量Mwが、通常1, 000-3, 000, 000、好ましくは3, 000-1, 000, 000、さらに好ましくは5, 000-700, 000である。

また、特定の官能基含有共重合体は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート(MFR)が、0. 01-100g/10minであることが好ましく、より好ましくは0. 05-50g/10minである。

また、特定の官能基含有共重合体は、ガラス転移温度は-90-50℃、特に-70-10℃であることが好ましい。

また、特定の官能基含有共重合体は軟化剤が重合時に添加された油展ポリマーであつてもよい。

[0023] このような特定の官能基含有共重合体は、公知の適宜の重合方法により製造することができ、具体的な製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば特開2001-247629号公報に記載された方法を好適に利用することができる。

[0024] (A)成分を構成する熱可塑性樹脂は、極性基を有するものとされる。ここで、極性基を有する熱可塑性樹脂(以下、「極性基含有熱可塑性樹脂」という。)は、それを構成するポリマーの主鎖中に有するもの、側鎖中に有するもの、および主鎖若しくは側鎖の置換基として有するもののいずれであってもよい。

このような極性基含有熱可塑性樹脂としては、アミノアクリルアミド重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサ이드、エチレン・アクリル酸共重合体、4-メチルペンテン-1樹脂、アクリロニトリル・ブタジエタン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・エチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ポリウレタンエラストマーなどを好ましく用いることができる。

これらの中では、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、ポリウレタンエラストマーが、より好ましい。

[0025] ポリアミド樹脂としては、公知の種々のものを用いることができ、その具体例としては、ナイロン6(N6)、ナイロン66(N66)、ナイロン11(N11)、ナイロン12(N12)、芳香環を有する脂肪族ポリアミド(ナイロンMXD6)などを挙げることができる。

また、上記のポリアミド樹脂の共重合体を用いることもでき、その具体例としては、ナイロン6とナイロン66との共重合体(N6/N66)、ナイロン6とナイロン10との交互共重合体(ナイロン610:N610)、ナイロン6とナイロン12との交互共重合体(ナイロン612:N612)などを挙げることができる。

また、これらのポリアミド樹脂は単独でまたは2種以上のブレンド物として用いることができ、ブレンド物の具体例としては、ナイロン6とナイロン66とのブレンド物(N6/N

66)、ナイロン6とナイロン11とのブレンド物(N6/N11)、ナイロン6とナイロン12とのブレンド物(N6/N12)、ナイロン6とナイロン610とのブレンド物(N6/N610)、ナイロン6とナイロン612とのブレンド物(N6/N612)、ナイロン66とナイロン11とのブレンド物(N66/N11)、ナイロン66とナイロン12とのブレンド物(N66/N12)、ナイロン66とナイロン610とのブレンド物(N66/N610)、ナイロン66とナイロン612とのブレンド物(N66/N612)、ナイロン11とナイロン12とのブレンド物(N11/N12)、ナイロン11とナイロン610とのブレンド物(N11/N610)、ナイロン11とナイロン612とのブレンド物(N11/N612)、ナイロン12とナイロン610とのブレンド物(N12/N610)、ナイロン12とナイロン612とのブレンド物(N12/N612)、ナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N610/N612)などの2成分系のブレンド物、ナイロン6とナイロン11とナイロン610とのブレンド物(N6/N11/N610)、ナイロン6とナイロン11とナイロン612とのブレンド物(N6/N11/N612)、ナイロン6とナイロン12とナイロン610とのブレンド物(N6/N12/N610)、ナイロン6とナイロン12とナイロン612とのブレンド物(N6/N12/N612)、ナイロン6とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N6/N610/N612)、ナイロン66とナイロン11とナイロン610とのブレンド物(N66/N11/N610)、ナイロン66とナイロン11とナイロン612とのブレンド物(N66/N11/N612)、ナイロン66とナイロン12とナイロン610とのブレンド物(N66/N12/N610)、ナイロン66とナイロン12とナイロン612とのブレンド物(N66/N12/N612)、ナイロン66とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N66/N610/N612)などの3成分系のブレンド物、ナイロン6とナイロン66とナイロン11とナイロン610とのブレンド物(N6/N66/N11/N610)、ナイロン6とナイロン66とナイロン11とナイロン612とのブレンド物(N6/N66/N11/N612)、ナイロン6とナイロン66とナイロン12とナイロン610とのブレンド物(N6/N66/N12/N610)、ナイロン6とナイロン66とナイロン12とナイロン612とのブレンド物(N6/N66/N12/N612)、ナイロン6とナイロン66とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N6/N66/N610/N612)、ナイロン6とナイロン11とナイロン12とナイロン610とのブレンド物(N6/N11/N12/N610)、ナイロン6とナイロン11とナイロン12とナイロン612とのブレンド物(N6/N11/N12/N612)、ナイロン6とナイロン11とナイロン610とナイロ

ン612とのブレンド物(N6/N11/N610/N612)、ナイロン6とナイロン12とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N6/N12/N610/N612)などの4成分系のブレンド物、ナイロン6とナイロン66とナイロン11とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N6/N66/N11/N610/N612)、ナイロン6とナイロン66とナイロン12とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N6/N66/N12/N610/N612)などの5成分系のブレンド物、ナイロン6とナイロン66とナイロン11とナイロン12とナイロン610とナイロン612とのブレンド物(N6/N66/N11/N12/N610/N612)などの6成分系のブレンド物を挙げることができる。

- [0026] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物において、(A)成分と(B)成分との割合は、重量比で5:95〜90:10であることが好ましく、より好ましくは10:90〜80:20である。

(A)成分の割合が過小である場合には、熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度や耐油性が低下する傾向にある。一方、(B)成分の割合が過大である場合には、熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が低下する傾向にある。

- [0027] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、軟化剤よりなる(C)成分を含有させることができる。

(C)成分を構成する軟化剤としては、アロマティック油、ナフテン油、パラフィン油、ホワイトオイル、ペトロラタム、ギルソナイト等の石油系軟化剤、ひまし油、綿実油、菜種油、パーム油、椰子油、ロジン等の植物油系軟化剤、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソブチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソオクチルセバケート等の脂肪酸エステル類、トリメリト酸イソデシルエステル、トリメリト酸オクチルエステル、トリメリト酸n-オクチルエステル、トリメリト酸系イソノニルエステル等のトリメリト酸エステル類、ジ-(2-エチルヘ

キシル)フマレート、ジエチレングリコールモノオレート、グリセリルモノリシノレート、トリラウリルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリクレジルホスフェート、エポキシ化大豆油、ポリエーテルエステルなどを用いることができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、上記軟化剤は、熱可塑性エラストマー組成物を製造する際に、極性基含有熱可塑性樹脂および／または官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーに添加されてもよく、熱可塑性エラストマー組成物を製造する前に、後述するフィラーに添加されてもよく、極性基含有熱可塑性樹脂を製造する際に添加されてもよく、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーを製造する際に添加されてもよい。

[0028] (C)成分の使用割合は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して、200重量部以下であることが好ましく、より好ましくは180重量部以下、特に好ましくは150重量部以下である。

(C)成分である軟化剤の使用割合が過大である場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしたり、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度およびゴム弾性が低下したりする傾向がある。

[0029] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、その特性を阻害しない範囲において、極性基含有熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂(以下、「他の熱可塑性樹脂」という。)、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマー以外の熱可塑性エラストマー(以下、「他の熱可塑性エラストマー」という。)およびゴムから選ばれた高分子化合物(以下、「他の高分子化合物」という。)を含有させることができる。

他の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、アタクチックポリ-1-ブテン単独重合体、 α -オレフィン共重合体樹脂(例えばプロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどの他の α -オレフィンとの共重合体であって、プロピレンに由来する構造単位が50モル%以上のもの;1-ブテンと、エチレンまたはプロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどの他の α -オレフィンとの共重合体であって、1-ブテンに由来する構造単位が50モル

%以上のもの)、ポリイソブチレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレンなどが挙げられる。

他の熱可塑性エラストマーおよびゴムの具体例としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムおよびその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン-イソプレンプレン共重合体、イソプレングゴムおよびその水添物、イソプレングゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレングゴムおよびその水添物、スチレン・イソプレングゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン、水添スチレン-ブタジエンランダム共重合体、水添イソプレネ-スチレンランダム共重合体、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン-イソプレネブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエン-イソプレネブロック共重合体、水添ブタジエンブロック共重合体、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

これらの他の高分子化合物は、一種単独でまたは二種以上組み合わせて用いることができる。

[0030] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、種々の添加剤を含有させることができる。

添加剤および充填材としては、酸化防止剤、帯電防止剤、ブロッキング剤、シール性改良剤、滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラック、その他の顔料または着色剤、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維等の無機繊維、炭素繊維、アラ

ミド繊維等の有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキー等の無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、アルミナ、アルミナシリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤またはこれらの混合物、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉、ポリオレフィンワックス、低分子量ポリマーなどを用いることができる。

- [0031] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法としては、(A)成分である極性基含有熱可塑性樹脂、(B)成分である官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマー、必要に応じて用いられる(C)成分である軟化剤およびその他の成分を溶融混練する方法、(A)成分である極性基含有熱可塑性樹脂、(B)成分である官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマー、必要に応じて用いられる(C)成分である軟化剤およびその他の成分を、架橋剤の存在下で動的熱処理する方法を用いることができる。前者の方法によれば、動的架橋されていない熱可塑性エラストマー組成物を得ることができ、後者の方法によれば、動的架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得ることができるが、本発明においては、動的架橋されたものが好ましい。また、動的熱処理は、(A)成分である極性基含有熱可塑性樹脂、(B)成分である官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマー、必要に応じて用いられる(C)成分である軟化剤およびその他の成分を混練しながら行うことができるが、これらの成分を混練した後、得られる混練物に対して行うこともできる。

ここで、上記架橋剤としては、例えば、有機過酸化物、フェノール樹脂架橋剤、硫黄、硫黄化合物、*p*-キノン、*p*-キノンジオキシムの誘導体、ビスマレイミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物、アミノ樹脂、ポリオール架橋剤、ポリアミン、トリアジン化合物および金属石鹸などを用いることができ、特に有機過酸化物およびフェノール樹脂架橋剤が好ましい。

- [0032] 上記有機過酸化物の具体例としては、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス

(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-*p*-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、*p*-メンタンパーオキシド、1, 1'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*p*-クロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ(*t*-ブチルパーオキシ)パーベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。これらの中では、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどの分解温度が比較的高いものが好ましい。

これらの有機過酸化物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0033] また、上記架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、架橋助剤を併用することにより架橋反応を穏やかに行うことができ、特に均一な架橋を形成することができる。

このような架橋助剤の具体例としては、例えば粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどの硫黄あるいは硫黄化合物；*p*-キノンオキシム、*p*, *p*'-ジベンゾイルキノンオキシムなどのオキシム化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(PEG # 200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(PEG # 400)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(PEG # 600)ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルイソシアヌレート、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トリレンビスマレイ

ミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、イソシアヌル酸などの多官能性モノマー類、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸マグネシウム、ジメタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸マグネシウムなどの金属化合物類を挙げることができる。これらの中では、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンが好ましい。

これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの化合物のうち、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドは、架橋剤としての作用を有するため、架橋剤として使用することもできる。

[0034] 架橋剤として有機過酸化物を使用する場合において、その使用量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して0.05〜10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.1〜5重量部である。有機過酸化物の使用量が0.05重量部未満である場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が低いものとなり、所期のゴム弾性および機械的強度を得ることが困難となることがある。一方、有機過酸化物の使用量が10重量部を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が過度に高いものとなり、当該熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性が低下したり、機械的物性が低下したりする傾向にある。

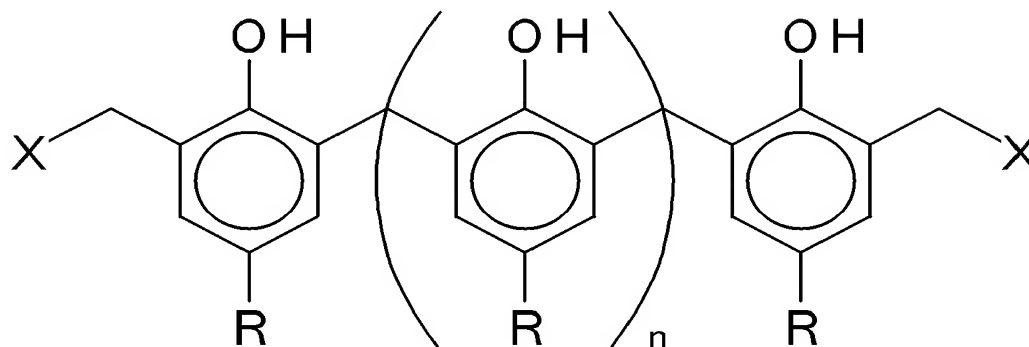
また、上記架橋剤として有機過酸化物を使用する場合において、架橋助剤の使用量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して10重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.2〜5重量部である。架橋助剤の使用量が10重量部を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が過度に高いものとなり、当該熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性が低下したり、機械的物性が低下したりする傾向にある。

[0035] また、フェノール系架橋剤としては、例えば、下記一般式(2)で表されるp-置換フェノール系化合物、o-置換フェノール-アルデヒド縮合物、m-置換フェノール-アルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノール-アルデヒド縮合物などを用いることができ、これらの中では、p-置換フェノール系化合物が好ましい。このp-置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下においてp-置換フェノールとアルデヒド(好ましくはホ

ルムアルデヒド)とを縮合反応することにより得られる。

[0036] [化2]

一般式 (2)



[0037] [一般式(2)において、nは0～10の整数であり、Xは、それぞれ独立して、ヒドロキシル基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示し、Rは、それぞれ独立して、炭素数1～15の飽和炭化水素基を示す。]

[0038] 架橋剤としてフェノール系架橋剤を用いる場合においては、当該フェノール系架橋剤単独で使用するができるが、架橋速度を調節するため、架橋促進剤を併用することもできる。この架橋促進剤としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄等の金属ハロゲン化物、塩素化ポリプロピレン、臭化ブチルゴム、クロロプレンゴム等の有機ハロゲン化物などを用いることができる。また、架橋促進剤の他に、さらに酸化亜鉛などの金属酸化物やステアリン酸などの分散剤を併用することがより好ましい。

[0039] 架橋剤としてフェノール系架橋剤を用いる場合において、その使用量は、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して0.2～10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～5重量部である。フェノール系架橋剤の使用量が0.2重量部未満である場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が低いものとなり、所期のゴム弾性および機械的強度を得ることが困難となることがある。一方、フェノール系架橋剤が10重量部を超える場合には、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋度が過度に高いものとなり、当該熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性が低下したり、機械的物性が低下したりする傾向にある。

[0040] 動的熱処理は、例えば、樹脂若しくはエラストマーを調製または加工するために一

般的に使用される溶融混練装置を用いて行うことができる。ここで、「動的熱処理」とは、剪断力を加える処理および加熱処理の両方を行う処理をいう。

溶融混練装置は、バッチ式のものであっても連続式のものであってもよい。溶融混練装置の具体例としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、加圧ニーダー等のバッチ式溶融混練装置、一軸押出機、同方向回転型連続式二軸押出機、異方向回転型連続式二軸押出機、二軸混練機等の連続式溶融混練装置を挙げることができる。これらの中では、経済性、処理効率などの観点から、連続式押出機を用いることが好ましい。

[0041] 動的熱処理に用いられる連続式押出機としては、各成分を溶融混練することができるものであれば特に限定されず、種々のものを用いることができるが、二軸押出機を選択する場合には、スクリューの有効長さ L と外径 D との比 L/D が20以上のものを用いることが好ましく、より好ましくは30以上、特に好ましくは36〜80である。また、二軸押出機としては、例えば、2本のスクリューが互いに噛み合うもの、噛み合わないものなどの種々の仕様のものを用いることができるが、2本のスクリューが同方向に回転する同方向回転型連続式二軸押出機であって、2本のスクリューが噛み合うものが、より好ましい。

このような二軸押出機としては、池貝社製の「PCM」、神戸製鋼所社製の「KTX」、日本製鋼所社製の「TEX」、東芝機械社製の「TEM」、ワーナー社製の「ZSK」などが挙げられる。

また、二軸混練機を選択する場合には、スクリューの有効長さ L と外径 D との比 L/D が5以上のものを用いることが好ましく、より好ましくは10以上である。また、二軸混練機としては、例えば、2本のスクリューが噛み合うもの、噛み合わないものなどの種々の仕様のものを用いることができるが、2本のスクリューが異方向に回転する異方向回転型であって、2本のスクリューが噛み合うものがより好ましい。また、二軸混練機の混練部は、ニーディングディスクよりローター形状のものが好ましい。

このような二軸混練機としては、神戸製鋼所社製の「ミクストロンKTX」、「ミクストロンLCM」、「ミクストロンNCM」、日本製鋼所社製の「CIM」、「CMP」などが挙げられる。

さらに、動的熱処理においては、上記の連続式押出機を2台以上連結して使用してもよく、例えば、1台目の連続式押出機として異方向回転二軸混練機および2台目の連続式押出機として同方向回転二軸押出機を組み合わせて用いてもよい。

[0042] 動的熱処理の具体的な処理条件は、用いられる樹脂やエラストマーの種類、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は、120〜350℃であることが好ましく、より好ましくは150〜290℃であり、処理時間は20秒間〜120分間であることが好ましく、より好ましくは30秒間〜30分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10〜20,000/secであることが好ましく、より好ましくは100〜10,000/secである。

[0043] このようにして得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、デュロメータA硬度が例えば10〜99、好ましくは20〜95であり、引張破断強度が例えば1.0MPa以上、好ましくは3.0MPa以上であるため、従来の熱可塑性エラストマー組成物と同様の機械的特性を有すると共に、後述する実施例から明らかなように、耐熱性および耐油性に優れたものである。

[0044] [成形品]

本発明の成形品は、上記の熱可塑性エラストマー組成物を成形することによって製造することができるが、熱可塑性エラストマー組成物の製造工程と成形工程とを単一の工程に行なうことにより、熱可塑性エラストマー組成物を構成する(A)成分、(B)成分および必要に応じて用いられるその他の成分から直接的に製造することもできる。

熱可塑性エラストマー組成物の成形方法としては、特に限定されず、従来公知の成形方法、例えば押出成形法、カレンダー成型法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法および加熱プレス法を好適に利用することができる。

[0045] また、本発明の成形品は、ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマー、本発明の熱可塑性エラストマー組成物以外の熱可塑性エラストマー組成物、ガラス、金属、布または木材などに積層または接合されたものであってもよい。

ここで、ゴムとしては、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイ

ン酸グラフト重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ニッケル触媒重合ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムなどが挙げられる。

プラスチックとしては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリブテン-1、メチルペンテン樹脂、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエンゴムの水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムの水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴムの水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレンゴムの水添物、スチレン・イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水

添物などが挙げられる。

金属としては、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、鉛、錫や、自動車、船舶、家電製品などで使用されているニッケル-亜鉛合金、鉄-亜鉛合金、鉛-錫合金などの合金類などが挙げられる。

- [0046] 本発明の成形品は、優れた耐熱性および耐油性を有することから、自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウエザーストリップなど、自動車・バイクのシートクッション、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、コンデンサーや弱電部品のパッキン、貯水槽シーラント、燃料電池スタック用シール材、表皮材あるいはハウジングなど、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、ハードディスクガスケットなどの電子部品用シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線被覆材、日用雑貨品、キャップ類、各種工業用ホース・チューブ、ベルト、スポーツ用品などの一般加工品などの材料として有用である。

実施例

- [0047] 以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、下記の実施例および比較例において用いた各種の成分は以下の通りである。

- [0048] [極性基含有熱可塑性樹脂]

ポリアミド樹脂(A-1):ナイロン12(宇部興産社製, 品名「Nylon3035U」)

- [0049] [官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマー]

(1) 特定の官能基含有共重合体(B-1):

エチレンに由来する構造単位の含量が73.7モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が24.6モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の

含量が1.4モル%、8-メチル-8-カルボキシ-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンに由来する構造単位の含量が0.3モル%で、重量平均分子量(Mw)が 15.6×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

(2) 特定の官能基含有共重合体(B-2):

エチレンに由来する構造単位の含量が77.4モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が21.8モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含量が0モル%、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンに由来する構造単位の含量が0.8モル%で、重量平均分子量(Mw)が 13.1×10^4 である特定の官能基含有共重合体。

[0050] [他の高分子化合物]

(1) 高分子化合物(D-1); エチレン-プロピレン-5-エチリデンノルボルネン共重合ゴム(エチレンに由来する構造単位の含量が79モル%、プロピレンに由来する構造単位の含量が21モル%、ヨウ素化が15で、パラフィン系オイルを75phrの割合で含有する油展ゴム; JSR社製, 品名「EP98A」)

(2) 高分子化合物(D-2); 結晶性ポリプロピレン(日本ポリケム社製、品名「MA4」。

[0051] [その他の添加剤]

老化防止剤(E-1): 4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン(大内新興化学工業社製, 品名「ノクラックCD」)。

架橋剤(F-1): 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキササン(日本油脂社製、品名「パーヘキサ25B-40」)

架橋助剤(f-1); ジビニルベンゼン(三共化学社製, 品名「ジビニルベンゼン純度55%」)

[0052] 〈実施例1〉

ポリアミド樹脂(A-1)30重量部、特定の官能基含有共重合体(B-1)70重量部、および老化防止剤(E-1)0.5重量部を、それぞれ230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ざり速度 200s^{-1})。その後、得られた溶融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダ

ールーダー(モリヤマ社製)によって、ペレット化した混練物を得た。得られた混練物のペレット100.5重量部に、架橋剤(F-1)1重量部および架橋助剤(f-1)1.25重量部を添加し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)によって30間秒混合し、得られた混合物を、同方向回転型連続式二軸押出機(池貝社製、型式「PCM-45」、二本のスクリューは互いに噛み合うものであり、それぞれのスクリューフライト部の長さ(有効長さ)Lとスクリューき直径Dとの比 L/D が33.5のもの)によって、シリンダーの温度が230℃、スクリュー回転数が300rpm、ずり速度が 400sec^{-1} 、シリンダー内の滞留時間が90秒間となる条件で動的熱処理を施して造粒することにより、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを射出成形機(日本製鋼所製、品名「N-100」)を用いて射出成形することにより、厚みが2mm、縦幅が120mm、横幅が120mmのシートを作製した。

[0053] [熱可塑性エラストマー組成物の評価]

得られた熱可塑性エラストマー組成物のシートを用いて、柔軟性の指標としてデュロメータA硬度、機械的強度の指標として引張破断強度および引張破断伸び、耐熱性の指標として空気熱老化試験、並びに耐油性の指標としてIRM903オイルによる浸漬試験を下記方法により行った。結果を表1に示す。

(1)デュロメータA硬度:JIS-K6253に準拠して測定した。

(2)引張破断強度および引張破断伸び:JIS-K6251に準拠して測定した。

(3)空気熱老化試験:JIS-K6257に準拠して、老化温度が150℃、老化時間が72時間、168時間、500時間および1000時間の条件で老化させ、その後、引張破断強度、引張破断伸びおよびデュロメータA硬度を測定した。

(4)浸漬試験:JIS-K6258に準拠して、試験用潤滑油としてIRM903油を用い、浸漬温度が121℃、浸漬時間が24時間の条件で試験片を浸漬し、体積変化率(ΔV)を測定した。

[0054] 〈実施例2および比較例1〜2〉

下記表1に示す配合割合に従って、各成分を230℃に加熱した10L双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpmで20分間混練りした(ずり速度 200s^{-1})。そ

の後、得られた溶融状態の塊状の混練物を、180℃、40rpmに設定したフィーダー
ルーダー（モリヤマ社製）によって、ペレット化した混練物を得た。得られた混練物の
各々を実施例1と同様にして動的熱処理することにより、ペレット状の動的架橋型の
熱可塑性エラストマー組成物を調製した。

実施例1と同様にして、得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットの各々を射
出成形することにより、シートを作製し、当該熱可塑性エラストマー組成物のシートの
評価を行った。

[0055] [表1]

			実施例		比較例	
			1	2	1	2
成分の配合割合（重量部）	ポリアミド樹脂（A-1）		30	75	30	—
	特定の官能基含有共重合体（B-1） 特定の官能基含有共重合体（B-2）		70 —	— 25	— —	— —
	高分子化合物（D-1） 高分子化合物（D-2）		— —	150 —	70 —	70 30
	老化防止剤（E-1）		0.5	0.25	0.5	0.5
	架橋剤（F-1） 架橋助剤（f-1）		$\frac{1}{1.25}$	$\frac{1}{1.25}$	$\frac{1}{1.25}$	$\frac{1}{1.25}$
評価結果	引張破断強度 [MPa]		8.9	7.3	組成物を調製することができないため、評価せず。	8.2
	引張破断伸び [%]		160	150		340
	デュロメータA硬度		91	91		93
	空 気 熱 老 化 試 験	老化時間 72時間	引張破断強度 [MPa]	9.3		9.2
			引張破断伸び [%]	190		350
			デュロメータA硬度	94		93
	空 気 熱 老 化 試 験	老化時間 168時間	引張破断強度 [MPa]	9.4		7.5
			引張破断伸び [%]	210		180
			デュロメータA硬度	93		89
	空 気 熱 老 化 試 験	老化時間 500時間	引張破断強度 [MPa]	8.9		6.5
			引張破断伸び [%]	210		220
			デュロメータA硬度	94		88
	空 気 熱 老 化 試 験	老化時間 1000時間	引張破断強度 [MPa]	5.7		測定不能
			引張破断伸び [%]	50		
			デュロメータA硬度	94		
	浸漬試験	体積変化率 (ΔV) [%]	59	71		129

[0056] 表1の結果から明らかなように、実施例1および実施例2に係る熱可塑性エラストマー組成物は、機械的物性、耐熱性および耐油性に優れたものであることが確認された。

これに対して、比較例1においては、ポリアミド樹脂(A-1)および高分子化合物(D-1)が相溶しないため、組成物を調製することが困難であった。

また、比較例2に係る組成物は、耐熱性および耐油性が低いものであった。

産業上の利用可能性

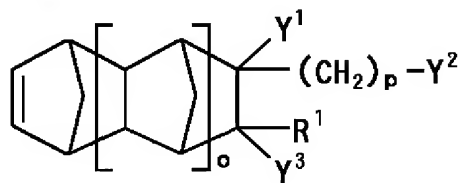
[0057] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、優れた耐熱性および耐油性を有することから、自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウエザーストリップなど、自動車・バイクのシートクッション、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、コンデンサーや弱電部品のパッキン、貯水槽シーラント、燃料電池スタック用シール材、表皮材あるいはハウジングなど、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、ハードディスクガスケットなどの電子部品用シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線被覆材、日用雑貨品、キャップ類、各種工業用ホース・チューブ、ベルト、スポーツ用品などの一般加工品などの材料として有用である。

請求の範囲

- [1] 極性基を有する熱可塑性樹脂と、官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーとを含有してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] 官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーが、エチレン、炭素数が3～10の α -オレフィン、官能基を有する不飽和単量体、および必要に応じて非共役ジエンが共重合されてなるランダム共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [3] 官能基を有する不飽和単量体における当該官能基が、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基またはスルホン酸基であることを特徴とする請求項2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [4] 官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーが、エチレン35～94.99モル%、炭素数が3～10の α -オレフィン5～50モル%、官能基を有する不飽和単量体0.01～5モル%、および非共役ジエン0～10モル%が共重合されてなるランダム共重合体であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [5] 官能基を有する不飽和単量体が、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物であることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[化1]

一般式(1)



[一般式(1)において、 R^1 は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基または $-COOH$ を示し、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち少なくとも一つは $-COOH$ であり、また、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 のうち2つ以上が $-COOH$ である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物($-CO-(O)-CO-$)であってもよい。 o は0～2の整数であり、

pは0～5の整数である。]

- [6] 極性基を有する熱可塑性樹脂が、アミノアクリルアミド重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキシド、エチレン・アクリル酸共重合体、アクリロニトリル・ブタジエタン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・エチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアクリル酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [7] 極性基を有する熱可塑性樹脂と官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーとの割合が、重量比で5:95～90:10であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [8] 極性基を有する熱可塑性樹脂および官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーの合計100重量部に対して、軟化剤0～200重量部を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [9] 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法であって、
極性基を有する熱可塑性樹脂および官能基を有するエチレン・ α -オレフィン系エラストマーを、架橋剤の存在下に動的熱処理する工程を有することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。
- [10] 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物よりなることを特徴とする成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/16, 101/00, C08F210/16, C08J3/24, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08F210/16, C08J3/24, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-217698 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims; Par. Nos. [0021], [0022] (Family: none)	1, 6-10
P, X	JP 2004-107440 A (DSM N.V.), 08 April, 2004 (08.04.04), Claims; Par. No. [0031] (Family: none)	1-3, 6-8, 10
X	WO 03/002657 A (JSR Corp.), 09 January, 2003 (09.01.03), Claims; page 14, lines 2 to 18 & JP 2003-82023 A & US 6670426 B2 & EP 1454952 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 January, 2005 (05.01.05)

Date of mailing of the international search report

25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-150439 A (Huls AG.), 08 June, 1990 (08.06.90), Claims; page 3, upper left column, lines 12 to 16 & EP 344427 B & US 5132182 A	1-4, 6-10
X	JP 11-140249 A (JSR Corp.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; Par. No. [0038] (Family: none)	1, 6-10
X	JP 2-255761 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 16 October, 1990 (16.10.90), Claims; examples 1 to 4 (Family: none)	1, 6-8, 10
X	JP 1-313546 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 19 December, 1989 (19.12.89), Claims & EP 339743 A & US 4921914 A & US 4970268 A	1, 6-8, 10
X	JP 64-69648 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 15 March, 1989 (15.03.89), Claims; page 3, upper left column, the last line to upper right column, line 9 (Family: none)	1, 6-8, 10
A	JP 2002-371112 A (JSR Corp.), 26 December, 2002 (26.12.02), Claims & EP 1266912 A & US 6803423 B2	1-10
A	JP 2002-53712 A (JSR Corp.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L23/16, 101/00, C08F210/16, C08J3/24, C08K5/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L1/00-101/16, C08F210/16, C08J3/24, C08K5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2004-217698 A(株式会社クラレ)2004. 08. 05 特許請求の範囲, [0021] 及び [0022] (ファミリーなし)	1, 6-10
PX	JP 2004-107440 A(ディーエスエム エヌ. ブイ.)2004. 04. 08 特許請求の範囲及び [0031] (ファミリーなし)	1-3, 6-8, 10
X	WO 03/002657 A(JSR株式会社)2003. 01. 09 特許請求の範囲及び第14頁第2-18行&JP 2003-82023 A&US 6670426 B2&EP 1454952 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
05. 01. 2005	25. 1. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一	4 J 9543
	電話番号 03-3581-1101	内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-150439 A(ヒュールス・アクチェンゲゼルシャフト)1990.06.08 特許請求の範囲及び第3頁左上欄第12-16行&EP 344427 B&US 513218 2 A	1-4, 6-10
X	JP 11-140249 A(ジェイエスアール株式会社)1999.05.25 特許請求の範囲及び[0038](ファミリーなし)	1, 6-10
X	JP 2-255761 A(日本合成ゴム株式会社)1990.10.16 特許請求の範囲及び実施例1-4(ファミリーなし)	1, 6-8, 10
X	JP 1-313546 A(シェル・インターナショナル・リサーチ・マートス ハツベイ・ベー・ヴェー)1989.12.19 特許請求の範囲&EP 339743 A&US 4921914 A&US 4970268 A	1, 6-8, 10
X	JP 64-69648 A(日本合成ゴム株式会社)1989.03.15 特許請求の範囲及び第3頁左上欄最下行～右上欄第9行(ファミリー なし)	1, 6-8, 10
A	JP 2002-371112 A(ジェイエスアール株式会社)2002.12.26 特許請求の範囲&EP 1266912 A&US 6803423 B2	1-10
A	JP 2002-53712 A(ジェイエスアール株式会社)2002.02.19 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-10